

**PCT**

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  C06C 7/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16397
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04674		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, IL, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 1996 (26.10.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 40 278.2 28. Oktober 1995 (28.10.95) DE			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): DYNAMIT NOBEL GMBH (DE/DE); Explosivstoff- und Systemtechnik, Kaiserstrasse 1, D-53840 Troisdorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): HAGEL, Rainer (DE/DE); Schorlachstrasse 23, D-91058 Erlangen (DE). REDECKER, Klaus (DE/DE); Burgfarmbacher Strasse 34, D-90431 Nürnberg (DE).			
(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE).			
(54) Title: LEAD- AND BARIUM-FREE IGNITER COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: BLEI- UND BARIUM-FREIE ANZÜNDSÄTZE			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns lead- and barium-free igniter compounds with initial explosive substances mixed with oxygen-producing substances. The igniter compounds are characterized in that the initial explosive substances are selected from alkali metal salts and/or alkaline earth metal salts of dinitrobenzofuroxanes and the oxygen-producing substances are selected from metallic peroxides, nitrates of ammonium, guanidine, aminoguanidine, triaminoguanidine, dicyandiamidine and the elements sodium, potassium, magnesium, calcium, cerium and/or polyvalent metallic oxides. The igniter compounds according to the invention display higher stability with respect to known pollutant-free igniter compounds.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Blei- und Barium-freie Anzündsätze mit Initialexplosivstoffen im Gemisch mit Sauerstoff-liefernden Substanzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Initialexplosivstoffe aus Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzen von Dinitrobenzofuroxanen und die Sauerstoff-liefernden Substanzen aus Metallperoxyden, Nitraten von Ammonium, Guanidin, Aminoguanidin, Triaminoguanidin, Dicyandiamidin sowie den Elementen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Cer und/oder mehrwertigen Metalloxiden ausgewählt sind. Die erfindungsgemäßen Anzündsätze weisen eine erhöhte Stabilität gegenüber bekannten schadstofffreien Anzündsätzen auf.</p>			

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-502864

(43)公表日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 7 C 7/00  
C 0 6 B 25/00  
45/00

識別記号

F I  
C 0 7 C 7/00  
C 0 6 B 25/00  
45/00

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-517054  
(86) (22)出願日 平成8年(1996)10月26日  
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)6月27日  
(86)国際出願番号 PCT/EP96/04674  
(87)国際公開番号 WO97/16397  
(87)国際公開日 平成9年(1997)5月9日  
(31)優先権主張番号 19540278.2  
(32)優先日 1995年10月28日  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), CA, CZ, IL, J  
P, KR, RU, US

(71)出願人 デイナミート ノーベル ゲゼルシャフト  
ミット ベシュレンクテル ハフツング  
エクスプロジーフシュトッフーウント  
ジステムテヒニク  
ドイツ連邦共和国 D-53840 トロイス  
ドルフ カイザーシュトラーセ 1  
(72)発明者 ライナー ハーゲル  
ドイツ連邦共和国 D-91058 エアラン  
ゲン ショルラッハシュトラーセ 23  
(72)発明者 クラウス レーデッカー  
ドイツ連邦共和国 D-90431 ニュルン  
ベルク ブルクファルンバッハ シュト  
ラーセ 34  
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 鉛およびバリウム不含の点火用組成物

(57)【要約】

本発明の対象は、起爆物質がジニトロベンゾフロキサンのアルカリ金属塩および/またはアルカリ土類金属塩から選択され、酸素供給物質が金属過酸化物、アンモニウム、グアニジン、アミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアノジアミジン並びに元素のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウムの硝酸塩および/または多価金属酸化物から選択されていることによって特徴付けられる酸素供給物質との混合物中の起爆物質を有する鉛およびバリウム不含の点火用組成物である。本発明による点火用組成物は、公知の有害物質不含の点火用組成物と比べて向上した安定性を示している。

## 【特許請求の範囲】

1. 酸素供給物質との混合物中の起爆物質を有する鉛およびバリウム不含の点火用組成物において、起爆物質がジニトロベンゾフロキサンのアルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩から選択され、酸素供給物質が金属過酸化物、アンモニウム、グアニジン、アミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアノジアミジン並びに元素のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウムの硝酸塩および／または多価金属酸化物から選択されていることを特徴とする、鉛およびバリウム不含の点火用組成物。
2. 全混合物に対して5～70重量%、殊に30～60重量%の起爆物質含量を有する、請求項1に記載の点火用組成物。
3. 全混合物に対して5～70重量%、殊に8～60重量%の酸素供給物質含量を有する、請求項1に記載の点火用組成物。
4. 金属過酸化物が過酸化亜鉛である、請求項1に記載の点火用組成物。
5. 金属酸化物が二酸化セリウム、三酸化タンクスチタンおよび／または二酸化錫から選択されている、請求項1に記載の点火用組成物。
6. 更に増感剤、還元剤、摩擦剤、二次爆薬および／または不活性物質を含有している、請求項1に記載の点火用組成物。
7. 増感剤としてのテトラゼンを、殊に全混合物に対して0～30重量%の含量で含有している、請求項6に記載の点火用組成物。
8. 還元剤が、殊に全混合物に対して0～20重量%の含量で、炭素、金属粉末、殊に硼素、アルミニウム、セリウム、チタン、ジルコン、マグネシウムおよび／または珪素の金属粉末、金属合金、殊にセリウム-マグネシウム、セリウム-珪素、チタン-アルミニウム、アルミニウム-マグネシウム、カルシウムシリサイドおよび金属硫化物、殊に硫化アンチモンおよび／または硫化モリブデン並びに金属水素化物、例えば水素化チタンから選択されている、請求項6に記載の点火用組成物。
9. 摩擦剤としてのガラス粉末を、殊に全混合物に対して0～45重量%の含量で含有している、請求項6に記載の点火用組成物。

10. 二次爆薬が、殊に全混合物に対して0～30重量%の含量で、ヘキソーゲン、オクトークエンおよび硝化された芳香族化合物のアミノ化合物から選択されている、請求項6に記載の点火用組成物。

11. 不活性物質が、殊に全混合物に対して0～20重量%の含量で、結合剤、接着剤、染料、不動態化剤および／または匂い特性決定のための薬品から選

択されている、請求項6に記載の点火用組成物。

12. 匂い特性決定のための薬品がワニリンである、請求項11に記載の点火用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 鉛およびバリウム不含の点火用組成物

本発明の対象は、酸素供給物質との混合物中の起爆物質を有する鉛およびバリウム不含の点火用組成物である。

欧州特許第0031045号B1明細書から、単独もしくは配合された酸化剤としての過酸化亜鉛の使用は、爆薬含有混合物もしくは花火製造技術の混合物において公知である。

欧州特許第0129081号B1明細書には、起爆物質として、全混合物に対して、不動態化剤との混合物中で5～70重量%の含量でのモノニトロジヒドロキシジアゾベンゾールおよび／またはジニトロジヒドロキシジアゾベンゾールのストロンチウム塩並びに付加的に更に30重量%までの量でのテトラゼンおよび10～70重量%の量での過酸化亜鉛を含有する酸化剤としての過酸化亜鉛との混合物中の起爆物質からなる鉛およびバリウム不含の点火用組成物が記載されている。

公知の点火用組成物は、起爆物質として、殊に鉛の、トリニトロフェノール、例えばトリニトロフェノール、トリニトロレソルシンまたは窒化水素酸から誘導される化合物を含有している。その上更に、鉛の

複塩、例えば硝酸次亜磷酸塩を含有する点火用組成物も公知である。前記点火用組成物の燃焼の際に、少ない爆発回数の後に早くも許容臨界濃度に達する鉛およびその化合物の増大した濃度が周囲空気中に生じる。重金属不含の起爆物質からなる解決策は、既に提案されていた。この種のものとしては、特にジアゾジニトロフェノールが普及している。しかしながら、例えば酸素供給物質としての過酸化亜鉛を有するジアゾジニトロフェノール含有点火用組成物は、活発に反応するジアゾジニトロフェノールによって引き起こされる極めて強力なガス圧衝撃を示している。このことは、武器の機能の支障かまたは内部衝撃および外部衝撃を生じことがある。これとともに、ジアゾジニトロフェノールは、増大された熱反応性を示している。

従って、本発明の対象は、酸素供給物質との混合物中の起爆物質を有する改善

された鉛およびバリウム不含の点火用組成物である。

従って、前記の問題の解決のための第一の実施態様は、酸素供給物質との混合物中での起爆物質を有する鉛およびバリウム不含の点火用組成物であり、該点火用組成物は、起爆物質がジニトロベンゾフロキサンのアルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩から選択され、かつ酸素供給物質が金属過酸化物、アンモニウム、グアニジン、アミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアノジアミジン並びに元素のナト

リウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウムの硝酸塩および／または多価金属酸化物から選択されていることによって特徴付けられる。

本発明による点火用組成物は、湿潤／＼高温貯蔵の際に、公知技術水準と比べて改善された安定性を示している。

本発明の範囲内での起爆物質としては、モノニトロジヒドロキシジアゾベンゾールおよび／またはジニトロジヒドロオキシジアゾベンゾール、ジアゾジニトロフェノール、トリアゾール化合物およびテトラゾール化合物の公知の塩とともに、例えばニトロトリアゾロンの塩、ジニトロベンゾフロキサンの塩、殊にカリウム塩を使用することができる。官能性アジド基を有する有機化合物としては、殊にシアヌール酸トリアジド、トリアジドトリニトロベンゾール、スチフィニルジアジドまたは2-ビクリル-5-ニトロテトラゾールが挙げられる。

本発明によれば、起爆物質は、有利に、全混合物に対して5～70重量%、殊に30～60重量%の含量で使用される。

酸素供給物質としては、公知技術水準から自体公知の金属過酸化物の過酸化亜鉛とともに、他の酸素供給物質を使用することも可能である。前記の範囲内での他の物質としては、点火用組成物中で、例えば使用することができる：二酸化錫、二酸化セリウム、三酸化

タンクスステンおよび／またはアンモニウム、グアニジン、アミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアンジアミジン並びに元素のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、セリウムの硝酸塩、殊に硝酸カリウムまたは塩基性

硝酸セリウム。本発明による点火用組成物中の酸素供給物質の量は、全混合物に対して、例えば5～70重量%で変動することができる。本発明の範囲内では、酸素供給物質は8～60重量%の量が特に有利である。前記物質は、微粒状の状態かまたは粗粒状で使用することができる。約10μmの平均粒度を有する微粒状の物質は、点火用組成物がプレスされた装薬として使用される場合に有利に使用され、他方、約30μmの粒度を有する粗粒状の物質は、例えばリムファイア組成物 (Randfeuersatzen) 中のあまり強力に圧縮されていない装薬に特に適している。

本発明によれば、点火用組成物は、更に、増感剤、還元剤、摩擦剤 (Frikitionsmittel) 、二次爆薬および／または不活性物質を含有していてもよい。

増感剤、有利にテトラゼンが存在する場合、全混合物に対して0～30重量%の含量で存在することができる。

反応に関与する還元剤は、本発明による点火用組成物の場合、点火能力の改善に適しており、かつ部分的に機械的感度の向上をも生じる。適当な物質は、殊に

全混合物に対して0～20重量%の含量で、有利に炭素、金属粉末、殊に硼素、アルミニウム、セリウム、チタン、ジルコン、マグネシウムおよび珪素の金属合金、殊にセリウム-マグネシウム、セリウム-珪素、チタン-アルミニウム、アルミニウム-マグネシウム、カルシウムシリサイドおよび金属硫化物、殊に硫化アンチモンおよび硫化モリブデン並びに金属水素化物、例えば水素化チタンから選択されている。若干の還元剤は、例えば硫化アンチモンまたは硫化カルシウムのように、同時に摩擦剤の機能も充足していることがある。点火用組成物中の還元剤の含量が0～20重量%であってもよいのに対して、燃焼の間の反応に關係しない摩擦剤は、全混合物に対して45重量%までの量で本発明による点火用組成物中に存在していてもよい。この種の摩擦剤は自体公知であり；例としてガラス粉末が挙げられる。

反応に関与する他の成分としては、特に二次爆薬、例えばニトロセルロースまたはベンタエリトリットテトラニトаратが適している。他の例としては、オクチゲンおよびヘキソゲン並びに硝化された芳香族化合物、例えばトリニトロ

ベンゾールのアミノ化合物、例えばモノアミノトリニトロベンゾール、ジアミノトリニトロベンゾールもしくはトリアミノトリニトロベンゾールまたはアミノヘキサニトロジフェニル、更に前記化合物のアクリル化生成物、例えばヘキサニトロオキサニアリドまたはヘキサニトロジフェニル尿素が挙げられる。更に例えば、前記の二次爆薬には、ヘキサニトロスチルベン、ヘキサニトロジフェニルオキシド、ヘキサニトロジフェニルスルフィド、ヘキサニトロジフェニルスルホンおよびヘキサニトロジフェニルアミン並びにテトラニトロカルバゾール、テトラニトロアクリドンまたはポリビニルニトラート並びにニトロトリアゾロンおよびその化合物が挙げられる。点火用組成物の前記物質の含量は、全混合物に対して0～30重量%になつてもよい。

不活性物質としては、本発明による点火用組成物の場合、しばしばそれぞれの使用目的に対する前記組成物の特性の調整のためにも一緒に使用される自体公知の物質が適している。この場合、殊に有利に全混合物に対して0～20重量%の含量で含有されていてもよい結合剤、接着剤、染料、不動態化剤および／または匂い特性決定のための薬品が記載される。この場合、例えば炭酸カルシウム、二酸化チタンおよび／または白色窒化硼素が挙げられる。

組成物後ガスの匂いの改善および特性決定のためには、組成物混合物または結合剤並びに組成物の被覆に、衝撃の間の熱負荷に耐えるのに適する匂い特性決定のための薬品を混合することができる。殊に前記の点でバニリンが前記の特性を充足することが見出された。

本発明による点火用組成物の製造は、自体公知の方法により、乾燥混合物の篩別または湿った混合物の混練によって行われる。この場合、湿った材料の供給は、穿孔板の塗り込めまたは押出しによって行うことができる。

#### 実施例

##### 例 1

この実施例は、20mgの装填量の雷管点火用キャップ用の点火用組成物を記載している。

ジニトロベンゾフロキサン酸カリウム 4.5 重量部、テトラゼン 5 重量部、過酸化亜鉛 3.0 重量部、二酸化錫 1.5 重量部およびチタン 5 重量部からなる混合物を、水 2.2 重量部で均一にし、かつ穿孔板の中への塗り込めによって供給した。点火用キャップの中への導入後に乾燥させ、かつプレスした。

本発明による点火剤混合物は、7 日間の 71 °C の温度および 90 % の空気湿分での湿润／高温貯蔵の際に、常用のシアソール含有点火用組成物よりも良好な安定性を示した。感度の試験の際に、薬包からの点火用キャップの圧出は観察されなかった。

#### 比較例 1

シアソジニトロフェノール 4.0 重量部、テトラゼン

1.5 重量部、過酸化亜鉛 8 重量部、ガラス粉末 (120 ~ 170 μm) 3.5 重量部および Adhesin (登録商標) (接着剤) からなる湿った混合物を、1.8 mg の装填量でリムファイア薬包 221 f B 中に装填した。

点火用組成物は、より確実な通弧 (Durchzündung) のために、せき止め材 (Verdämmung) として、勾い特性決定のためにバニリン 0.2 g を含有する Vinnapas (登録商標) A 50 3 ~ 4 mg からなる塗膜を必要とした。

#### 例 2

例 1 と同様に、リムファイア薬包 221 f B 用の点火用組成物、装填量 1.6 mg を製造した。ジニトロベンゾフロキサン酸カリウム 4.7 重量部、テトラゼン 1.0 重量部、過酸化亜鉛 8 重量部、ガラス粉末 (90 ~ 200 μm) 3.4 重量部および Adhesin (登録商標) (接着剤) 1 重量部からなる混合物を、例 1 と同様に試験した。

この点火用組成物に、せき止め材としての被覆塗料なしに通弧し、かつ市販の弾薬に匹敵する内部衝撃および外部衝撃を達成した。

〔国際調査報告〕

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04674

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C06C7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C06C C06B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 196 06 237 A (COMPANHIA BRASILEIRA DE CARTUCHOS) 29 August 1995 see page 2, line 47 - page 3, line 20; claims ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 699 646 A (EUROPA METALLISEZIONE DIFESA SE.DI S.P.A) 6 March 1996 see claims ---	1-3,5-9, 11
P,X	EP 0 704 415 A (ELEY LIMITED) 3 April 1996 see page 5, line 27 - line 37; claims 1-8,12,13 ---	1-3,6,8, 9,11
X	EP 0 580 486 A (NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES) 26 January 1994 see claims ---	1-3,6-9, 11
Y	EP 0 580 486 A (NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES) 26 January 1994 see claims ---	4,10 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
'E' earlier document but published on or after the international filing date		'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		'D' document member of the same patent family
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 February 1997	10.03.97	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax 31 651 670 01, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Schut, R	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04674

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 963 201 A (R.K. BJORKE ET AL.) 16 October 1990 see column 3, line 3 - line 11; claims ---	1-3,6-8
Y	EP 0 129 081 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 27 December 1984 cited in the application see page 4, line 36 - page 5, line 14 ---	4,10
A	US 5 388 519 A (L. GUINDON ET AL.) 14 February 1995 see claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/04674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-19606237	29-08-96	FI-A- FR-A- SE-A-	960712 2730991 9600627	25-08-96 30-08-96 25-08-96
EP-A-699645	06-03-96	CA-A-	2153828	16-01-96
EP-A-704415	03-04-96	AU-A- CA-A- US-A-	3024495 2156974 5538569	14-03-96 28-02-96 23-07-96
EP-A-580485	26-01-94	FR-A- DE-D- DE-T- US-A-	2693721 69303334 69303334 5353707	21-01-94 01-08-96 28-11-96 11-10-94
US-A-4963201	16-10-90	AT-T- CA-C- CA-A- DE-D- DE-T- EP-A- ES-T-	107619 2927449 2927449 69010180 69010180 0440873 2056290	15-07-94 12-04-94 11-07-91 28-07-94 06-10-94 14-08-91 01-10-94
EP-A-129081	27-12-84	DE-A- AU-B- AU-A- CA-A- DE-A- JP-A- RU-C- US-A-	3321943 575565 2940384 1220342 3466526 60011291 2053212 4581082	20-12-84 04-08-88 20-12-84 14-04-87 05-11-87 21-01-85 27-01-96 08-04-86
US-A-5388519	14-02-95	NONE		